Ueber die

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid

auf die

primären aliphatischen Amine

und

einige Sulfophosphazoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität **Rostock**

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Friedrich Müller aus Cassel.

Cassel 1901.

Druck von Weber & Weidemeyer.

Ueber die

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid

auf die

primären aliphatischen Amine

und

einige Sulfophosphazoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

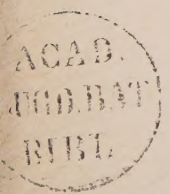
hohen philosophischen Facultät der Universität **Rostock**

zur

Erlangung der Doctorwürde

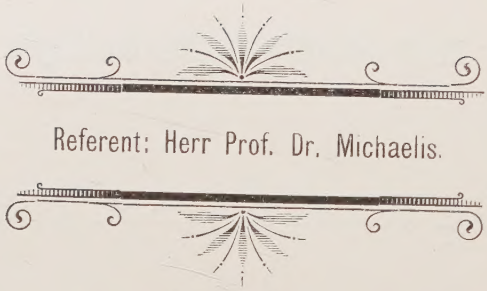
vorgelegt von

Friedrich Müller aus Cassel.



Cassel 1901.

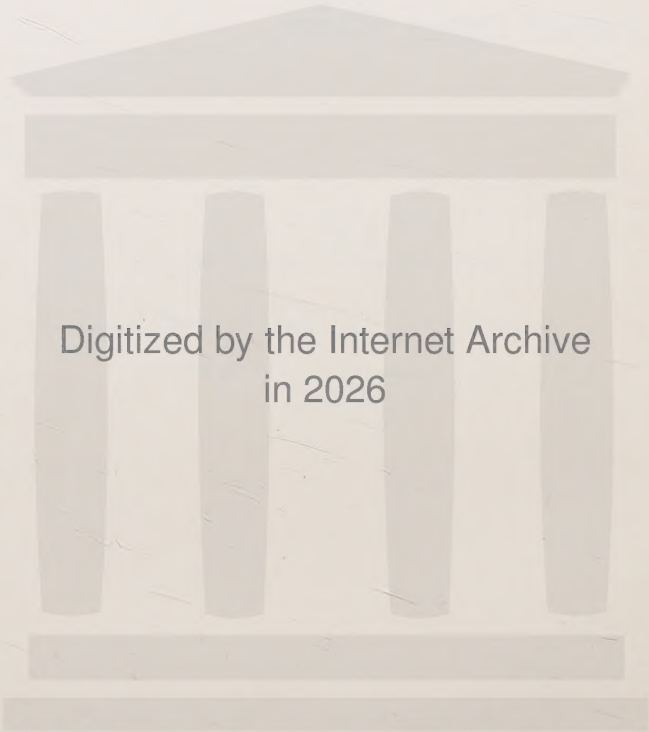
Druck von Weber & Weidemeyer.


Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Der Verfasser.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549202_0142

Einleitung.

Während das Phosphoroxychlorid sowohl in der anorganischen wie organischen Chemie ausgedehnte Anwendung erleidet, ist die entsprechende Schwefelverbindung, das Phosphorsulfochlorid, viel weniger der Gegenstand der Untersuchung gewesen.

Dasselbe unterscheidet sich in seinem chemischen Charakter von dem Phosphoroxychlorid sehr wesentlich dadurch, dass seine Chloratome nicht so leicht beweglich und so leicht eines Austausches fähig sind wie die der Oxyverbindung.

Ueber Versuche mit Phosphorsulfochlorid finden sich in der Literatur nur wenige Angaben vor.

Gladstone und Holme[1]) erhielten beim Schütteln von Phosphorsulfochlorid mit verdünntem Ammoniak die Thiophosphaminsäure:

$$S = P \begin{cases} OH \\ OH \\ NH_2 \end{cases}$$

welche nur in ihren Salzen bekannt ist. Durch Behandeln des Phosphorsulfochlorids mit Ammoniakgas gewannen sie die Diamidosulfophosphorsäure:

$$S = P \begin{cases} OH \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

Schiff[2]) gelangte auf dieselbe Weise zum Thiophosphorsäuretriamid:

$$S = P \equiv (NH_2)_3,$$

eine gelbe amorphe Masse.

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 3, 5. [2]) Ann. 101, 300.

Schiff[1]) und später Chevrier[2]) waren die ersten, welche Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine einwirken liessen. Sie stellten zuerst das

Sulfotriphenylphosphamid

SP (NH C_6 H_5)$_3$

dar, indem sie Phosphorsulfochlorid auf Anilin einwirken liessen. Beide erhielten die Verbindung nicht rein, sondern bekamen eine gelbe, harte, dem Colophonium ähnliche Masse.

Erst A. Knop[3]) gelang es, dadurch, dass er das Gemisch noch einige Zeit erhitzte und wiederholt umkrystallisierte, die Verbindung vollkommen rein zu erhalten. Er fand den Schmelzpunkt bei 153,5° C und erhielt das Sulfotriphenylphosphamid als eine schöne Krystallmasse (monoklin aus Eisessig, triklin aus Alkohol).

Rudert[4]) setzte die Untersuchungen mit o- und p-Toluidin fort. Das o-Toluidid ist eine bei 134,5° C schmelzende und in farblosen Nadeln krystallisierende Substanz, die in Eisessig, Alkohol, Aceton leicht, in Chloroform, Benzol und Aether schwer löslich ist. Das p-Toluidid schmilzt bei 185° C und verhält sich den angeführten Lösungsmitteln gegenüber genau so wie die Orthoverbindung.

Durch direkte Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Phenol erhielt Schwarze[5]) den

Thiophosphorsäuretriphenylester:

SP (O. C_6 H_5)$_3$.

Denselben tertiären Ester erhielten Anschütz und Emery[6]) durch Anlagerung von Schwefel an den Phosphorigsäuretriphenyläther, ebenso auch die primäre und sekundäre Verbindung, indem sie vom Phenylphosphorsäuredichlorid bezw. Diphenylphosphorsäurechlorid ausgingen. Die resultierenden Ester: Phenylthiophosphorsäuredichlorid *SP Cl_2 (O. C_6 H_5)* und das Monochlorid der Diphenylthiophosphorsäure *SP Cl (O. C_6 H_5)$_2$* durch direktes Erhitzen von Phenol mit Phosphorsulfochlorid auf 170° C zu erhalten, gelang ihnen nicht.

---

[1]) Ann. 101, 320. [2]) Zeitschr. f. Chem. 11, 539. [3]) Inaug. Diss. Giessen 1888. [4]) Ber. 26, 569 und 572. [5]) Journ. f. pract. Chem. 10, 227. [6]) Ann. 253, 118.

Da das Phosphorsulfochlorid gegen fixe Alkalien sehr beständig ist, liessen W. Autenrieth und O. Hildebrand[1]) Phenol in alkalischer Lösung auf Phosphorsulfochlorid einwirken. Sie schüttelten eine Auflösung von Phenol in 10%iger Natronlauge mit demselben, ohne zu erwärmen, längere Zeit tüchtig durch, wobei sich am Boden des Gefässes ein farbloses, dickes Öl abschied, welches ihrer Bezeichnung nach aus Monophenoxysulfophosphordichlorid $S = P\,Cl_2\,(O.\,C_6\,H_5)$ und Diphenoxylsulfophosphormonochlorid $S = P\,Cl\,(O.\,C_6\,H_5)_2$ bestand. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging das Dichlorid als eine farblose, constant siedende Flüssigkeit über, während das viel höher siedende Monochlorid im Destillationsrückstande blieb und beim Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrte. Den neutralen Ester $S = P\,(O.\,C_6\,H_5)_3$ erhielten Autenrieth und Hildebrand auf diese Weise nicht, wohl aber das Natriumsalz der Diphenylsulfophosphorsäure $S = P\,(O.\,C_6\,H_5)_2.\,OH.$ Die freie Säure bildet ein schwach gefärbtes Öl.

Hülsberg untersuchte das Verhalten des Phosphorsulfochlorids bei der direkten Einwirkung auf aliphatische sekundäre Amine und fand, dass — im Gegensatz zu den aromatischen Aminen, welche stets die tertiären Verbindungen lieferten — diese die primären Verbindungen ergaben.

Zu den sekundären und tertiären Verbindungen gelangte Hülsberg, wenn er, von den primären ausgehend, auf diese die berechneten Mengen des betreffenden Amins einwirken liess und das Gemisch 24 Stunden auf 100° bis 130° C auf dem Ölbade erhitzte.

Mit Ausnahme des primären Diisobutylamin-N-Sulfochlorphosphins, welches krystallinisch ist, stellen die übrigen auf diese Weise erhaltenen N-Sulfophosphine Flüssigkeiten von starkem Lichtbrechungsvermögen dar, die sich durch grosse Beständigkeit gegen Wasser, wässerige Alkalien und Säuren auszeichnen und ausserdem einen Geruch nach Kampfer und Knoblauch aufwiesen. Unter vermindertem Druck sind sie leicht und unzersetzt,

[1]) Ber. 31, 1096.

destillierbar. Desgleichen lassen sie sich auch durch Wasserdämpfe unzersetzt übertreiben, ein Umstand, dem Hülsberg völlig analysenreine Substanzen und fast quantitative Ausbeuten verdankte. Die Chloratome waren in allen Fällen durch Alkoholradikale, Phenolreste und durch solche der aromatischen Amine, sowie des Piperidins leicht ersetzbar.

Michaelis und Kärsten[1]) erhielten durch direkte Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die salzsauren Salze des Anilins, p-Chloranilins, sowie des o- und p-Toluidins und des Pseudocumidins die entsprechenden Sulfophosphazoverbindungen z. B.:

$$C_6 H_5 NH_2 HCl + PSCl_3 = C_6 H_5 : PSCl + 3 HCl.$$

Die Sulfophosphazoverbindungen sind schön krystallisierende, dem monoklinen System angehörende Körper, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und sich durch grosse Beständigkeit gegen Wasser, Alkalien und Säuren auszeichnen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis untersuchte ich das Verhalten des Phosphorsulfochlorids gegen primäre aliphatische Amine.

Durch direkte Einwirkung des Phosphorsulfochlorids auf die berechneten Mengen des Amins gelang es mir, sowohl die primären als auch die tertiären Verbindungen zu erhalten. Wenn ich bei starker Verdünnung und unter grosser Abkühlung das Amin dem Phosphorsulfochlorid nach und nach zufügte, erhielt ich die primäre Verbindung. Liess ich in weniger starker Verdünnung das Phosphorsulfochlorid auf das Amin einwirken, so bekam ich die tertiäre Verbindung.

Die sekundäre Verbindung darzustellen, gelang nicht, da das nach Einwirkung der berechneten Mengen Phosphorsulfochlorid und Amin resultierende Öl bei der Destillation im Vakuum in das primäre und tertiäre Produkt gespalten wurde.

Die Chloratome der primären Verbindungen sind gegen Alkoholreste und Reste von Aminen der aromatischen Reihe, sowie gegen solche des Phenylhydrazins und Piperidins leicht

[1]) Ber. 28, 1237.

austauschbar. Schwieriger war es, die Chloratome durch die Phenylgruppe zu ersetzen; es gelang dies nur bei dem primären Aethylamin-N-Sulfochlorphosphin.

Bei der Darstellung der Sulfophosphazoverbindungen war es am zweckmässigsten, von dem von Kärsten[1]) dargestellten Sulfophosphazobenzolchlorid auszugehen, da bei der direkten Einwirkung von salzsaurem Anilin auf die primären Verbindungen des Aethylamin-N-Sulfochlorphosphins bezw. des Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphins bei wiederholten Versuchen nur einmal ein Erfolg zu verzeichnen war.

Mit Ausnahme der Ester bilden die Derivate schön krystallisierende Verbindungen.

Was die Nomenclatur anbelangt, so hat A. Michaelis[2]) diejenigen Verbindungen, bei denen die Reste von PCl_3, $POCl_3$ und $PSCl_3$ an Stickstoff gebunden sind, N-Chlorphosphine, N-Oxychlorphosphine und N-Sulfochlorphosphine bezeichnet.

Hiernach unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Verbindungen, je nachdem, ob ein, zwei oder alle drei Chloratome durch Reste ersetzt sind.

---

[1]) Ber. 28, 1237. [2]) Ber. 27, 2556.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Äthylamin.

Bei der Einwirkung von zwei Molekülen wasserfreien Äthylamins auf ein Molekül Phosphorsulfochlorid gelangt man zu dem

primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin

$$S = P \begin{matrix} \diagup\, Cl \\ -\, NH.\, C_2\, H_5. \\ \diagdown\, Cl \end{matrix}$$

Zur Ausführung dieses Versuches liess ich 10 g wasserfreies Äthylamin in ätherischer Lösung zu 15,66 g Phosphorsulfochlorid, welches in einem Kg wasserfreiem Äther gelöst war, unter sehr starker Abkühlung und fortwährendem heftigen Schütteln langsam zufliessen. Die sofort eintretende Reaktion war am Ausscheiden des salzsauren Äthylamins kenntlich. Der Prozess musste deshalb in solch grosser Verdünnung vorgenommen werden, weil bei der gegenseitigen Einwirkung der Componenten die Ausbeute infolge der Bildung von Nebenprodukten eine geringere war.

Nach Zufügung sämtlichen Äthylamins war noch ammoniakalischer Geruch wahrnehmbar, weshalb das Gemenge zur Vollendung der Reaktion aus der Kältemischung herausgenommen und einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wurde. Hierauf wurde das im Äther gelöste primäre Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin durch Filtration vom salzsauren Äthylamin getrennt, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen.

Unter beständigem Schwanken der Quecksilbersäule im Manometer und langsam steigender Temperatur wurde anfangs eine klare Flüssigkeit aufgefangen, welche sich bei näherer Untersuchung als nicht in Reaktion getretenes Phosphorsulfochlorid erwies. Nachdem Druck und Temperatur constant geworden, wurde die Vorlage gewechselt und die gewünschte Verbindung bei 9 mm Druck und 105° C als ein klares, farbloses Öl aufgefangen.

Die Ausbeute betrug 80 %.

Der chemische Vorgang kann durch folgende Formel veranschaulicht werden:

$$S = P \begin{cases} Cl \\ Cl \\ Cl \end{cases} + \begin{cases} H.\,NH.\,C_2\,H_5 \\ H.\,NH.\,C_2\,H_5 \end{cases} =$$

$$S = P \begin{cases} Cl \\ NH.\,C_2\,H_5 \\ Cl \end{cases} + C_2\,H_5\,NH_2\,HCl.$$

Das Monoäthylamin-N-Sulfochlorphosphin ist in Äther, Alkohol, Petroläther, Benzol und Xylol sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser tritt keinerlei Zersetzung ein; die Verbindung ist sogar mit Wasserdampf übertreibbar. Weiter lässt sich die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur destillieren, ohne dass Zersetzung eintritt; sie siedet bei 216° C. Gegen Säuren ist sie auch beständig.

Beim Erhitzen mit Natronlauge wird das primäre Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin gespalten in Äthylamin, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und Salzsäure. Dieser Vorgang würde folgender Gleichung entsprechen:

$$SP\,Cl_2\,(NH.\,C_2\,H_5) + 5\,Na\,OH = Na\,HS + 2\,Na\,Cl + Na_2\,HPO_4 + NH_2.\,C_2\,H_5 + H_2\,O.$$

Infolge seiner grossen Beständigkeit und der Eigenschaft, sich mit Wasserdampf zu verflüchtigen, wurde das primäre Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin öfters auf die Weise dargestellt, dass man die berechneten Mengen Äthylamin und Phosphorsulfochlorid in ätherischer Lösung bei starker Abkühlung auf einander einwirken liess, nach längerem Stehen das salzsaure Äthylamin durch Aus-

schütteln mit Wasser von der ätherischen Lösung trennte, diese im Scheidetrichter abhob, den Äther abdestillierte und das zurückbleibende Öl vermittelst eines Wasserdampfstromes übertrieb. In der Vorlage setzte sich die Verbindung als schön klares und schweres Öl am Boden ab, welche nun mit Äther extrahiert und nach dem Verdunsten des Äthers der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Es wurde so das primäre Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin reiner erhalten, und die Ausbeute war auch eine bessere.

Die Analyse bestätigte die empirische Zusammensetzung des Körpers.

Verbrennung:

0,2340 g Substanz lieferten 0,1152 g CO_2 und 0,0736 g H_2O.

Stickstoffbestimmung:

0,1634 g Substanz lieferten bei 11° C und 759 mm Barometerstand 10,9 ccm Stickstoff.

Schwefelbestimmung:

0,3757 g Substanz ergaben 0,4967 $BaSO_4$.

Chlorbestimmung:

0,2941 g Substanz ergaben 0,3722 g $AgCl$.

Berechnet:		Gefunden:
C =	13,47 %	13,42 %
H =	3,36 %	3,49 %
N =	7,86 %	7,94 %
S =	17,97 %	18,15 %
Cl =	39,88 %	39,71 %.

Derivate des primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins.

Di-Äthylester des primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins.

$$S = P \begin{cases} O.\ C_2\ H_5 \\ -NH.\ C_2\ H_5 \\ O.\ C_2\ H_5 \end{cases}$$

Durch Erhitzen des Chlorphosphins mit absolutem Alkohol — analog der von G. Schulze zur Darstellung

des Anilin-N-Phosphin-Säureaethylesters angewandten Methode — war es mir nicht möglich, die beiden Chloratome durch Aethoxyl-Reste zu ersetzen. Ich liess daher nach der von Kärsten und von Hülsberg bei der Gewinnung von N-Sulfophosphinestern angewandten Methode auf das primäre Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin Natriumalkoholat einwirken, ein Verfahren, welches zu dem gewünschten Resultat führte.

Der Verlauf der Reaktion war folgender:

$$P \equiv S - \begin{matrix} Cl \\ NH.\ C_2\ H_5 \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} Na\ O.\ C_2\ H_5 \\ \\ Na\ O.\ C_2\ H_5 \end{matrix} =$$

$$P \equiv S - \begin{matrix} O.\ C_2\ H_5 \\ NH.\ C_2\ H_5 \\ O.\ C_2\ H_5 \end{matrix} + 2\ Na\ Cl.$$

Zur Ausführung dieses Versuches wurde einer in absolutem Alkohol gelösten Menge des N-Sulfochlorphosphins unter öfterem Abkühlen so lange nach und nach Natriumalkoholat zugefügt, bis alkalische Reaktion eingetreten war. Der sofort eintretende Niederschlag von Chlornatrium zeigte an, dass die Bildung des Esters vor sich ging. Hierauf wurde die Flüssigkeit zur Trennung von dem Niederschlag und von dem überschüssigen Alkohol mit viel Wasser im Scheidetrichter versetzt und geschüttelt, wobei sich der Ester als schwach gefärbtes Öl am Boden abschied. Dieser wurde mit Äther ausgeschüttelt, vom Wasser getrennt und letzteres nochmals mit Äther behandelt, da noch geringe Mengen des Esters im Wasser suspendiert waren. Zum völligen Trocknen wurde die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kali versetzt, nach zwölfstündigem Stehen der Äther abdestilliert und das Öl im Vakuum fraktioniert.

Der Versuch bestätigte die Richtigkeit der von F. Hofmann angeführten Behauptung, dass derartige Ester nur dann glatt und unzersetzt sich im Vakuum destillieren lassen, wenn sämtliche Chloratome durch Alkoholreste ersetzt sind. Der Äthylester destilliert bei einem Druck

von 12 mm und 94° C als eine schwachgelbe, ölige Flüssigkeit. Mit Äther, Alkohol, Chloroform und Petroläther ist er in jedem Verhältnis löslich; in Wasser unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Verbrennung:

0,1332 g Substanz ergaben 0,1791 g CO_2 und 0,0993 g H_2O.

Schwefelbestimmung:

0,2450 g Substanz ergaben 0,2881 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 36,54 %	36,70 %
H = 8,12 %	8,28 %
S = 16,24 %	16,16 %.

Di-Phenylester des primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins.

$$S = P \begin{cases} O.\ C_6\ H_5 \\ NH.\ C_2\ H_5 \\ O.\ C_6\ H_5 \end{cases}$$

Der erste Versuch, den Phenylester durch direkte Einwirkung von Phenol auf primäres Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin zu erhalten, gelang gerade so wenig, wie den Diäthylester des N-Sulfochlorphosphins aus diesem und Alkohol darzustellen. Deshalb wurde auch hier derart verfahren, dass ich den Hauptkörper mit Natriumphenolat zusammenbrachte.

Es wurden 5,8 g Phenolnatrium, die durch Erhitzen von 5,7 g in Benzol gelösten Phenol und 1,4 g metallischem Natrium entstanden waren, mit der etwas weniger als berechneten Menge primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin (2 : 1) sechs Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem vom entstandenen Natriumchlorid abfiltriert und das Benzol auf dem Wasserbade abdestilliert war, wurde der Phenolester im Vakuum fraktioniert. Derselbe ging als ein dunkles, schweres Öl über.

Mit Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform ist die Verbindung in jedem Verhältnis mischbar.

Verschiedene Versuche nach der von W. Autenrieth und O. Hildebrand[1]) angewandten Methode — Einwirkung von Phosphorchloriden auf eine alkalische Lösung von Phenol — führten nicht zum Ziel. Es gelang hierdurch weder beide Chloratome noch ein Chloratom im primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin durch den Phenylrest zu ersetzen.

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

0,1885 g Substanz lieferten 0,3973 g CO_2 und 0,0946 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C = 57{,}32\,\%$	$57{,}48\,\%$
$H = 5{,}47\,\%$	$5{,}58\,\%$.

Dianilid des primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins.

$$S = P \begin{cases} NH.\ C_6\ H_5 \\ -NH.\ C_2\ H_5 \\ NH.\ C_6\ H_5 \end{cases}$$

6,27 g Anilin, welches vorher der fraktionierten Destillation unterworfen wurde, liess ich auf 3,0 g Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin einwirken. Die Reaktion verlief ziemlich glatt unter Abscheidung von salzsaurem Anilin. Das Reaktionsprodukt wurde jetzt noch einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, das ausgeschiedene salzsaure Salz durch Filtration von der Lösung getrennt und das Benzol im Exsikkator abgesaugt. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich eine weisse, amorphe Masse ausgeschieden, welche mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht wurde, um noch etwa vorhandenes salzsaures Anilin daraus zu entfernen. Alsdann wurde so lange mit Wasser nachgewaschen, bis keine Chlorreaktion mehr wahrnehmbar war. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schied sich die Verbindung in feinen weissen Fäden, welche strahlenförmig aneinander gelagert waren, aus.

[1]) Ber. 31, 1096. Siehe auch die Einleitung.

Das Dianilid schmilzt bei 106° C. Die Krystalle sind in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol leicht löslich; in Wasser unlöslich.

Analyse:

0,1612 g Substanz lieferten bei 759 mm Druck und 11° C. 19,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,43 %	14,57 %.

Diparatoluidid des primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins.

$$S = P \begin{cases} pNH.\ C_6\ H_4.\ CH_3 \\ NH.\ C_2\ H_5 \\ pNH.\ C_6\ H_4.\ CH_3 \end{cases}$$

wurde erhalten, indem man 6,02 g p. Toluidius mit 2,5 g des Chlorids in ätherischer Lösung zusammenbrachte und einige Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmte. Analog dem Verlauf der Reaktion des Dianilids schied sich auch hier alsbald salzsaures Paratoluidin aus, welches nach beendeter Einwirkung von der ätherischen Lösung durch Filtration getrennt wurde. Das Paratoluidid krystallisierte nach einiger Zeit als weisse, amorphe Masse aus, die mit Wasser ausgekocht und nach dem Trocknen auf einer porösen Thonplatte, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde.

Das Diparatoluidid ist leichtlöslich in Äther und Alkohol, nicht löslich in Xylol und Wasser. Der Schmelzpunkt des analysenreinen Produktes liegt bei 140° C.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1792 g Substanz lieferten bei 759 mm Barometerstand und 14° C. 20,3 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,15 %	13,31 %.

Dipiperidid des primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins.

$$S = P \begin{cases} N.\ C_5\ H_{10} \\ -\ NH.\ C_2\ H_5 \\ N.\ C_5\ H_{10} \end{cases}$$

Infolge der leichten Ersetzbarkeit der Chloratome des primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins durch Reste des Anilins und Paratoluidins, ferner auf Grund der Untersuchungen von A. Michaelis, welcher die Piperidinverbindungen immer in Form schöner Krystalle erhielt, wurde es versucht, das Piperidid des primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins darzustellen. Zu diesem Zweck liess ich 7,16 g Piperidin auf 3,86 g des Chlorids in starker ätherischer Verdünnung, weil die Reaktion eine äusserst lebhafte war, aufeinander einwirken. Nachdem das Gemisch noch drei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde die im Äther gelöst enthaltene Verbindung durch mehrmalige Filtration vom salzsauren Piperidin getrennt. Nach dem Verdunsten des Äthers im Absaugeexsikkator krystallisierte nach zwei Tagen aus dem zurückgebliebenen farblosen Öl die Verbindung in schönen Krystallen aus, welche den Schmelzpunkt 94 ° C. zeigten.

Der Verlauf der Reaktion war folgender:

$$S = P \begin{cases} Cl \\ -\ NH.\ C_2\ H_5 \\ Cl \end{cases} + \begin{matrix} HN.\ C_5\ H_{10} \\ H\ N.\ C_5\ H_{10} \end{matrix} = \begin{matrix} H\ N.\ C_5\ H_{10} \\ HN.\ C_5\ H_{10} \end{matrix}$$

$$S = P \begin{cases} N.\ C_5\ H_{10} \\ -\ NH.\ C_2\ H_5 \\ N.\ C_5\ H_{10} \end{cases} + 2\ C_5\ H_{10}\ NH.\ H\ Cl.$$

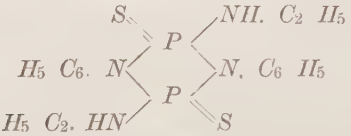
Das Dipiperidid ist leichtlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Analyse: Stickstoffbestimmung.

0,1649 g Substanz lieferten bei 759 mm Barometerstand und 13° C. 21,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,27 %	15,17 %.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf primäres Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin.



(I.) 7,27 g salzsaures Anilin, welches aus ätherischer Lösung frisch gefüllt und vollkommen trocken war, wurde mit 10 g primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin zusammengebracht und so viel wasserfreies Xylol zugesetzt, bis die Masse dickflüssig war. Dieses Gemisch wurde 24 Stunden auf dem Ölbad bei einer Temperatur von 111° C. erhitzt, eine Temperatur, welche nach je 24 Stunden so lange um je 10° C. erhöht wurde, bis das flüssig gewordene Gemisch wieder fest zu werden begann, was bei 170° C. erreicht war. Die so gebildete Krystallmasse wurde alsdann auf ein Filter gebracht und mit Äther nachgewaschen, um Xylol und etwa vorhandenes Phosphin daraus zu entfernen. Darauf wurde sie zwischen Filtrierpapier abgepresst, wieder aufs Filter gebracht und mit Wasser gewaschen, um noch unverändertes salzsaures Anilin zu beseitigen.

Die Sulfophosphazoverbindung ist in allen bekannten Lösungsmitteln, ausser Benzol und Alkohol, unlöslich.

Die soeben beschriebene Darstellungsweise ist wenig empfehlenswert, da die Reaktion nicht immer glatt verlief.

Ich bekam bei sechs Versuchen nur einmal das gewünschte Produkt und nur eine solch geringe Ausbeute, dass dieselbe gerade zu den erforderlichen Analysen hinreichte.

(II.) Bei meinen weiteren Versuchen, diese Sulfophosphazoverbindung zu erhalten, ging ich vom Sulfophosphazobenzolchlorid aus

$$S = P \begin{cases} Cl \\ N.\ C_6\ H_5 \end{cases}$$

Dies Chlorid — zuerst von Kärsten dargestellt — erhielt ich, indem ich ein Molekül trockenes salzsaures Anilin mit zwei Molekülen Phosphorsulfochlorid 24 Stunden im Ölbad am Rückflusskühler auf 130° C. erhitzte. Der anfangs breiförmige Kolbeninhalt wurde nach kurzer Zeit unter lebhafter Salzsäureentwicklung in eine hellgelbe, klare Flüssigkeit umgewandelt, welche während des weiteren achttägigen Erhitzens auf 180° C. allmählich dunkler wurde und schliesslich in eine feste Masse überging. Das überschüssige Phosphorsulfochlorid wurde durch Absaugen von der Krystallmasse befreit, die Sulfophosphazoverbindung mit Petroläther ausgewaschen und aus heissem Benzol wiederholt umkrystallisiert, bevor sie zu dem nachfolgend beschriebenen Versuch verwendet werden konnte.

Ein Molekül des Sulfophosphazobenzolchlorids wurde in wenig warmem, wasserfreiem Benzol gelöst, stark abgekühlt und dann zwei Moleküle Äthylamin zugesetzt. Eine Reaktion, welche sich an dem Ausscheiden von gebildetem salzsaurem Äthylamin hätte kenntlich machen müssen, fand nicht statt, weshalb das Ganze über Nacht auf dem Wasserbad in einem Einschmelzrohr erhitzt wurde.

Die Reaktion verlief dann nach folgender Gleichung:

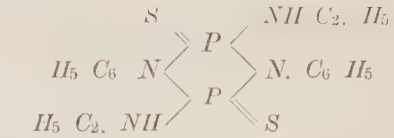
$$S = P \begin{cases} Cl \\ N.\ C_6\ H_5 \end{cases} + 2\ C_2\ H_5\ NH_2 =$$

$$S = P \begin{cases} NH.\ C_2\ H_5 \\ N.\ C_6\ H_5 \end{cases} + NH_2\ C_2\ H_5\ HCl$$

Das salzsaure Äthylamin wurde durch Filtration von der Benzollösung getrennt. Nach dem Verdampfen des Benzols hinterblieb eine dunkelbraune harzige mit Krystallen durchsetzte Masse, welche verschiedene Male aus Benzol umkrystallisiert wurde. Auf diese Weise wurde die Sulfophosphazoverbindung in Form schön ausgebildeter

durchsichtiger, dem monoklinen System angehörender Krystalle erhalten. Nur schwierig gelang es Böhme, das von ihm dargestellte analoge Derivat des Diäthylamins ebenfalls in Form gut ausgebildeter Krystalle zu bekommen. Nachdem er die Verbindung getrocknet hatte, löste er sie in möglichst wenig Benzol und setzte dieser Lösung Petroläther so lange zu, bis sich dieselbe zu trüben begann. Nach längerem Stehen schieden sich dann an der Wandung des Gefässes winzig kleine, glasklare Krystalle ab.

Beim Aufbewahren der von mir dargestellten Sulfophosphazoverbindung begannen die Krystalle alsbald zu zerfallen und sich zu trüben. Um festzustellen, ob diese Erscheinung davon herrühre, dass die Verbindung mit Benzol krystallisiere, wurden 0,1943 g der Substanz im Trockenschrank so lange auf 80° C. erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Der Verlust betrug 0,0368 g. Es kommen daher auf ein Molekül des Körpers 0,585 Moleküle Benzol, oder es krystallisiert die Sulfophosphazoverbindung von der Formel:



mit 1 Molekül Benzol.

Das Sulfophosphazobenzoläthylamid schmilzt bei 172° C. und ist löslich in warmem Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Schwefelbestimmung:

0,1374 g Substanz lieferten 0,1638 g $Ba\,SO_4$.

Stickstoffbestimmung:

0,1252 g Substanz lieferten bei 768 mm Druck und 14° C. 15 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
S = 16,16 %	16,38 %,
N = 14,14 %	14,25 %

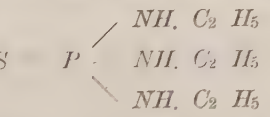
Versuch zur Darstellung des sekundären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins.

Trotz der verschiedensten Versuche, das sekundäre Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin darzustellen, war es nicht möglich, diese Verbindung zu erhalten. Man liess 10 g Äthylamin und 9,41 g Posphorsulfochlorid in ätherischer Lösung aufeinander einwirken. Es schied sich auch hier, wie bei der Darstellung der primären und tertiären Verbindungen salzsaures Äthylamin ab. Nachdem die ätherische Lösung durch Filtration vom salzsauren Amin getrennt war, und man den Äther abdestilliert hatte, wurde ein farbloses Öl erhalten, welches der fraktionierten Destillation im Vacuum unterworfen wurde. Anfangs war beim Erwärmen des Öles keinerlei Veränderung wahrzunehmen; auch gelang es nicht, neben Phosphorsulfochlorid und Monoäthylamin-N-Sulfochlorphosphin, welches bei 9 mm Druck und 105° C. übergeht, ein höher siedendes Destillat zu erhalten. Nachdem bei 9 mm Druck und 185° C. die Fraktionierung als erfolglos eingestellt war, erstarrte der Rückstand beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, deren nähere Untersuchung ergab, dass man die tertiäre Verbindung vor sich hatte.

Es ist anzunehmen, dass sich die sekundäre Verbindung durch Einwirkung der berechneten Mengen Phosphosulfochlorid und Äthylamin gebildet hatte, und wohl durch die Wärmezufuhr in das primäre und tertiäre Produkt gespalten wurde, da die tertiäre Verbindung, eine krystallinische Masse in der primären, unlöslich ist.

Auch blieb beim Fractionieren des Monoäthylamin-N-Sulfochlorphosphins im Vacuum weder ein öliger noch ein fester Rückstand im Kolben zurück.

Darstellung des tertiären Äthylamin-N-Phosphinsulfids.



I. Diese Verbindung erhält man, indem man 6.28 g Phosphorsulfochlorid, welches in viel Äther gelöst

und stark abgekühlt ist, 10 g gut gekühltes, wasserfreies Äthylamin unter lebhaftem Umschütteln der ätherischen Lösung zufliessen lässt. Den chemischen Vorgang veranschaulicht die Formel:

$$SPCl_3 + 6\ NH_2.\ C_2\ H_5 = S{:}P\begin{cases} NH.\ C_2\ H_5 \\ NH.\ C_2\ H_5 \\ NH.\ C_2\ H_5 \end{cases} + 3\ NH_2.\ C_2\ H_5.\ HCl.$$

Sobald kein ammoniakalischer Geruch mehr wahrgenommen werden kann, ist die Reaktion, während welcher wegen der leichten Flüchtigkeit des Amins die ätherische Lösung noch immer abgekühlt werden muss, vollkommen beendet. Alsdann trennt man das salzsaure Äthylamin von dem neuen Körper, welcher sich in Lösung befindet, durch Filtration und erhält nach mehrmaligem Umkrystallisieren des aus der ätherischen Lösung erhaltenen Rückstandes aus viel wasserfreiem Petroläther ein im monoklinen System krystallisierendes Präparat, welches farblos ist und den Schmelzpunkt 68° C. zeigt. Die Krystalle enthielten leicht Petroläther mechanisch eingeschlossen und sind nur frei von diesem, wenn man die Krystallisation aus Petroläther sehr verlangsamt.

Das Äthylamin-N-Phosphinsulfid ist löslich in Schwefelkohlenstoff; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. In Petroläther ist es nur sehr schwer löslich, infolgedessen man es hieraus in schön ausgebildeten Krystallen erhalten kann. In kaltem Wasser ist es unlöslich. In demselben schmilzt es beim Erwärmen zu kleinen Öltropfen, die sich nach längerem Kochen des Wassers vollkommen auflösen. Beim Erkalten scheidet sich das Äthylamin-N-Sulfophosphin unverändert wieder aus. Beim Erhitzen mit Kalilauge tritt ebenfalls keine Zersetzung ein.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

Verbrennung:

0,1437 g Substanz lieferten 0,1938 g CO_2 und 0,1180 g H_2O.

I. Stickstoffbestimmung:

0,1193 g Substanz lieferten bei 758 mm Barometerstand und 25,5° C. 23,8 ccm Stickstoff.

II. Stickstoffbestimmung:

0,1135 g Substanz lieferten bei 756 mm Barometerstand und 25° C. 21,7 ccm Stickstoff.

Schwefelbestimmung:

0,2175 g Substanz lieferten 0,2613 g $BaSO_4$.

Berechnet für $SP(NH.C_2H_5)_3$	Gefunden: I.	II.
C = 36,88 %	36,78 %	—
H = 9,24 %	9,12 %	—
N = 21,58 %	22,13 %	21,46 %
S = 16,41 %	16,52 %	—

Bei den Verbrennungen war das Rohr mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat gefüllt.

II. Nachdem ich festgestellt hatte, dass das Äthylamin-N-Phosphinsulfid gegen Wasser beständig ist, verfuhr ich nach der Vollendung der Einwirkung des Äthylamins auf Phosphorsulfochlorid in ätherischer Lösung weiter so, dass ich das ganze Gemenge mit Wasser versetzte und schüttelte, um das salzsaure Amin zu entfernen. Unter vorsichtigem Erhitzen des Wassers wurde der Äther abdestilliert, worauf die Verbindung in Gestalt dicker Öltropfen, welche beim Abkühlen fest wurden, sich am Boden des Gefässes absetzte. Nach diesem Verfahren war die Ausbeute fast quantitativ.

Das Präparat wurde jetzt durch Filtration vom Wasser getrennt und mit reinem Wasser nochmal nachgewaschen, auf porösen Thonplatten getrocknet und darauf aus wasserfreiem Äther umkrystallisiert.

Das Äthylamin-N-Phosphinsulfid ist gegen verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure sehr beständig; auch wenn es längere Zeit mit diesen Säuren gekocht bezw. die Säuren auf dem Wasserbade abgedampft wurden, schied sich der Körper unverändert wieder aus.

Rote rauchende Salpetersäure führte einen völligen Zerfall desselben herbei (die Reaktion erfolgte unter Lichterscheinung und schwacher Detonation). Unter den Zersetzungsprodukten war Schwefelsäure und Phosphorsäure nachweisbar.

Es liegt nun nahe, da das N-Phosphinsulfid Amidcharakter besitzt, Salze desselben darzustellen. Es wurde daher zuerst, und zwar vergeblich, versucht, das salzsaure Salz zu erhalten; einerseits wurde gasförmige Salzsäure in die trockne ätherische Lösung des Äthylamin-N-Phosphinsulfid sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch unter Abkühlung eingeleitet, andererseits wurde es versucht, den Körper direkt mit ätherischer Salzsäure zu behandeln. Aus den jeweilig erhaltenen Lösungen krystallisierte nach dem Verdunsten des Äthers die angewandte Substanz unverändert wieder aus.

Löst man das Äthylamin-N-Phosphinsulfid in etwas überschüssiger Salzsäure auf und giebt dann Platinchlorid hinzu, so scheiden sich nach längerem Stehen unscheinbare gelbe Krystalle ab, die vielleicht das Platindoppelsalz sind. Dasselbe zeigt den Zersetzungspunkt 73° C.

Tertiäres Äthylamin-N-Phosphinsulfid und Jodmethyl.

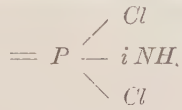
Die Versuche, eine Tetrammoniumverbindung zu erhalten, wurden teils in methylalkoholischer Lösung, einerseits in Eiskühlung, andererseits bei gewöhnlicher Temperatur und ferner noch durch Erhitzen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade ausgeführt. Dieselben ergaben jedoch niemals die gewünschten Reaktionsprodukte, die ja durch ihre jedenfalls leichte Krystallisationsfähigkeit und ihr charakteristisches Verhalten leicht zu erkennen gewesen wären. Vielmehr wurden stets unangenehm riechende und sofort zu erkennende jodmethylhaltige Zersetzungsprodukte erhalten.

Eine Acetylierung des Äthylamin-N-Phosphinsulfid gelang ebenfalls nicht. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass ich das Phosphin mit trocknem Natriumacetat mengte und dies Gemenge mit einem Überschuss von Essigsäure anhydrid längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückfluss-

kühler erhitzte. Die Untersuchung ergab nichts, was auf einen Vorgang der Reaktion hätte schliessen lassen können.

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Isobutylamin.

Primäres Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphin.



Infolge der leichten Ersetzbarkeit eines Chloratoms des Phosphorsulfochlorids durch einen Äthylaminrest beim vorsichtigen Zusammenbringen beider Componenten in ätherischer Lösung konnte man annehmen, dass sich die Darstellung eines primären Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphins unter den gleichen Bedingungen vollziehen würde.

Es wurden daher 10g Isobutylamin und 14,36g Phosphorsulfochlorid in grosser ätherischer Verdünnung unter sehr starker Abkühlung und beständigem lebhaften Schütteln nach und nach in Wechselwirkung gebracht. Nachdem sämtliches Isobutylamin der ätherischen Lösung des Phosphorsulfochlorids zugesetzt war, wurde auch hier, analog der Darstellungsweise des primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins, das Reaktionsgemisch zur Vollendung der gegenseitigen Einwirkung aus der Kältemischung herausgenommen und noch einige Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Aus der ätherischen Lösung erhielt man, nachdem das salzsaure Isobutylamin durch Filtration entfernt war, nach Abdestillieren des Äthers ein farbloses Öl, welches im Vakuum fraktioniert wurde.

Bei 116° C. und 9 mm Druck ging der erhaltene Körper über. Die Ausbeute betrug 84%.

Nachdem sich durch die Untersuchung herausgestellt hatte, dass das primäre Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphin gegen Wasser beständig ist und sich sogar durch Wasserdampf unverändert übertreiben lässt, wurde auch hier

nach vollendeter Einwirkung des Isobutylamins auf Phosphorsulfochlorid analog der zweiten Darstellungsweise des primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins derart verfahren, dass das salzsaure Isobutylamin durch Ausschütteln mit Wasser gelöst wurde. Dieses wurde im Scheidetrichter von der ätherischen Lösung getrennt, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Wasserdampf übergetrieben. Das Chlorphosphin setzte sich in der Vorlage am Boden ab. Es wurde nun mit Äther extrahiert, getrocknet und nach dem Abdestillieren desselben der Destillation im Vakuum unterworfen. Das Präparat wurde auf diese Weise reiner erhalten, auch war die Ausbeute eine bessere.

Das Monoisobutylamin-N-Sulfochlorphosphin ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform und Xylol; im Wasser ist es unlöslich und in der Hitze beständig. Bei gewöhnlichem Druck lässt es sich bei 251° C. unzersetzt destillieren. Verdünnte Säuren wirken auf den Körper ebenfalls nicht ein. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird im gleichen Sinne, wie bei dem Äthylamin-N-Sulfochlorphosphin Spaltung in Schwefelwasserstoff, Salzsäure, Phosphorsäure und Isobutylamin herbeigeführt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Verbrennung:

0,2458 g Substanz lieferten
0,2113 g 0_2 und 0,1128 g H_2 0.

Stickstoffbestimmung:

0,1374 g Substanz lieferten bei 767 mm Barometerstand und 11° C 7,9 ccm Stickstoff.

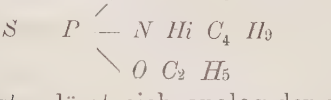
Schwefelbestimmung:

0,2441 g Substanz lieferten 0,3722 g. $Ba\ SO_4$.

Berechnet für: $SP\ Cl_2\ (i\ N\ H\ C_4\ H_9)$	Gefunden:
C = 23,30 %	23.44 %
H 4,85 %	5,09 %
N = 6,79 %	6,91 %
S 15,52 %	15,44 %
Cl = 34,41 %	34,43 %.

Derivate des primären Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphins.

Diäthylester des primären Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphins.



Der Diäthylester lässt sich analog der entsprechenden Äthylaminverbindung auch nur dadurch erhalten, dass man Natriumalkoholat auf das primäre Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphin einwirken lässt. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass ich der alkoholischen Lösung des Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphins unter öfterem Abkühlen so lange nach und nach Natriumalkoholat zufügte, bis alkalische Reaktion eintrat. Zur Beseitigung des gebildeten Chlornatriums wurde die alkoholische Lösung mit Wasser ausgeschüttelt. Der Ester setzte sich im Scheidetrichter als Öl am Boden ab. Nach dem Ausschütteln mit Äther und Trennung der ätherischen Lösung vom Wasser wurde letzteres nochmals mit Äther behandelt, um noch die in denselben suspendierten Teile des Esters zu gewinnen. Die ätherische Lösung wurde nun mehrere Stunden über kohlensaurem Kali getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Dasselbe ging bei einem Druck von 12 mm und 104° C. über.

Der Diäthylester ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther; unlöslich in Wasser. Verdünnte Säuren und Alkalien greifen ihn nicht an.

Analyse: 0,1752 g Substanz lieferten 0,2312 g Kohlensäure und 0,0944 g Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	42,66%	42,54 %
H =	7,77%	7,82 %.

Versuch zur Darstellung des Phenolesters des primären Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphins.

Auf Grund der Erfahrung, dass die Chloratome der primären Sulfochlorphosphine des Äthylamins und Isobuty-

lamins gegen Alkohol- und Phenolreste eines Austausches fähig sind, lag es nahe, auch den Diphenylester des Isobutylamin-N- Sulfochlorphosphins darzustellen

Der erste Versuch, diesen Ester durch Einwirkung von Phenol auf das N- Sulfochlorphosphin zu erhalten, misslang. Desgleichen kam man nicht zum Ziel, wenn man an Stelle des Phenols, Natriumphenolat anwandte. Hierbei bildete sich allerdings ein Öl, welches aber beim Fraktionieren im Vakuum jedesmal Phenol abspaltete. Die Vermutung, dass etwa vorhandene Feuchtigkeit die Ursache zu dieser Abspaltung sein könnten, dürfte hinfällig sein, da bei den wiederholten Versuchen ganz besonders darauf geachtet wurde, dass die verwendeten Chemikalien wie auch die Gefässe, vollkommen trocken waren.

Das Phenol auf primäres Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphin in 10 % iger alkalischer Lösung einwirken zu lassen, führte gerade so wenig zum Resultat, wie der Versuch zur Darstellung des Diphenylesters des primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins nach diesem Verfahren.

Dianilid des primären Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphins.

$$S = P \begin{cases} NH.\ C_6\ H_5 \\ -\ i\ NH.\ C_4\ H_9 \\ NH.\ C_6\ H_5 \end{cases}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung liess ich auf 3,25 g Monoisobutylamin-N-Sulfochlorphosphin, welche mit wasserfreiem Benzol verdünnt waren, 6,29 g frisch destilliertes Anilin einwirken.

Die Reaktion ging schon in der Kälte vor sich. Nachdem noch einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde die Benzollösung von dem ausgeschiedenen salzsauren Anilin befreit, das Filtrat zum Trocknen verdunstet und der Krystallrückstand nach dem Trocknen auf porösen Thonplatten zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser, zwecks Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Anilins, und dann mit Wasser, behufs Beseitigung

des etwa noch vorhandenen salzsauren Anilins, so lange nachgewaschen, bis das Wasser keine Chlorreaktion mehr zeigte.

Das Dianilid krystallisierte aus der alkoholischen Lösung in weissen fadenförmigen Gebilden aus, deren Schmelzpunkt bei 118 ° C. lag.

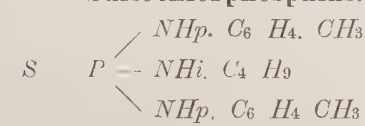
Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol; unlöslich in Wasser.

Stickstoffbestimmung:

0,1445 g Substanz lieferten bei 759 mm Barometerstand und 13,0 ° C. 16,3 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 13{,}16$ %	13,23 %.

Diparatoluidid des primären Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphins.



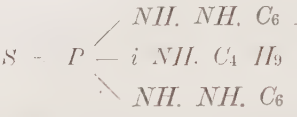
Das Paratoluidid wurde auf analoge Weise dargestellt, wie die entsprechende Verbindung des primären Äthylamin-N-Sulfochlorphosphins. 8,92 g Paratoluidin wurden mit 4,0 g Monoisobutylamin - N - Sulfochlorphosphin in ätherischer Lösung zusammengebracht und einige Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach Trennung der ätherischen Lösung vom salzsauren Paratoluidin krystallisierte alsbald aus derselben die Verbindung als weisse Masse aus, welche, nachdem sie mit salzsaurem Wasser ausgekocht und gewaschen war, aus warmem absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Man erhielt sie aus dieser Lösung in schönen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 150 ° C. zeigten.

Das Diparatoluidid ist leicht löslich in Alkohol, Äther; unlöslich in Xylol und Wasser.

Analyse: 0,1288 g Substanz lieferteu bei 763 mm Barometerstand und 11 ° C. 13,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 12{,}10$ %	12,26 %.

Diphenylhydrazid des primären Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphins.



Lässt man 2,75 g primären Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphins auf 6.18 g Penylhydrazin, welches vorher fraktioniert wurde, in benzolischer Verdünnung einwirken, so entsteht ein schwach rot gefärbter Niederschlag von salzsaurem Phenylhydrazin. Das Ganze wurde noch einige Zeit sich selbst überlassen und dann das salzsaure Salz von der Lösung durch Filtration getrennt. Aus dem Filtrat schied sich durch Einengung desselben im evakuierten Exsikkator das Diphenylhydrazid als amorphe Masse aus. Dieselbe wurde mit Wasser ausgekocht, auf einem Filter mit Wasser nochmals nachgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Das Dihydrazid schied sich aus dieser Lösung in winzig kleinen, farblosen Krystallen aus, welche nach mehreren Tagen einen Stich in's Rötliche zeigten.

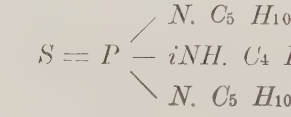
Das Diphenylhydrazid ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 129 ° C.

Analyse: Stickstoffbestimmung:

0,1162 g Substanz lieferten bei 760 mm Barometerstand und 24 ° C. 21 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,06 %	20,26 %.

Dipiperidid des primären Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphins.



Nach der Gleichung

$$S = P \begin{cases} Cl \\ i\ NH.\ C_4\ H_9 \\ Cl \end{cases} + 4\ HN.\ C_5\ H_{10} =$$

$$S = P \begin{cases} N\ C_5\ H_{10} \\ i\ NH.\ C_4\ H_9 \\ N.\ C_5\ H_{10} \end{cases} + 2\ C_5\ H_{10}\ NH.\ HCl$$

liess ich 7,08 g Piperidin auf 4.0 g primäres Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphin in ätherischer Lösung einwirken.

Die Reaktion, welche schon in der Kälte unter grosser Wärmeentwicklung vor sich ging, wurde noch geraume Zeit durch Erhitzen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade unterstützt. Die ätherische Lösung wurde nun durch mehrmalige Filtration vom salzsauren Piperidin getrennt und im Absaugeexsikkator bei Seite gestellt. Nach einigen Tagen schied sich die Verbindung in Form schön ausgebildeter Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 106 ° C. lag.

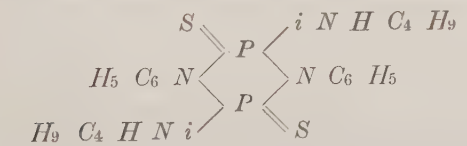
Das Piperidid ist löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; unlöslich in Wasser.

Analyse: Stickstoffbestimmung:

0,1630 g Substanz lieferten bei 759 mm Barometerstand und 11 ° C. 19,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $SP(NH.\ C_4\ H_9)(N.\ C_5\ H_{10})_2$:	Gefunden:
$N = 13{,}86$ %	14,03 %

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf primäres Isobutylamin-N-Sulfochlorphosphin.



I.) Analog der Darstellungsweise der Sulfophosphazoverbindung des Monoäthyl-N-Sulfochlorphosphins wurden auch hier 6,74 g salzsaures Anilin, welches direkt vor dem Versuch durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung von fraktioniertem Anilin er-

halten war, mit 10 g Monoisobutylamin-N-Sulfochlorphosphin zusammengebracht und dem Gemenge soviel wasserfreies Xylol beigefügt, bis die Masse dickflüssig war. Zunächst 24 Stunden am Rückflusskühler auf 100° C erhitzt, wurde die Temperatur von da an alle 24 Stunden um je 10° C so lange gesteigert, bis das flüssig gewordene Gemenge wieder begann, fest zu werden, und die Salzsäureentwicklung vollkommen aufhörte. Die Krystallmasse wurde auf ein Filter gebracht, mit Äther und dann mit Wasser nachgewaschen, um das Xylol, noch etwa vorhandenes Phosphin und salzsaures Anilin daraus zu entfernen.

Es gelang nicht, den amorphen Körper aus Äther oder Alkohol umzukrystallisieren, da derselbe darin unlöslich ist. Es wurde die Verbindung jedoch mit Alkohol mehrmals ausgekocht, und es stellte sich durch die Analyse heraus, dass das Produkt analysenrein war.

Bei dieser Darstellungsweise stiess ich auf dieselben Misserfolge und Schwierigkeiten, wie bei den gleichen Versuchen zur Darstellung der Sulfophosphazoverbindung des Monoäthylamin-N- Sulfochlorphosphins.

II. Beim zweiten Versuch ging ich wieder vom Sulfophosphazobenzolchlorid aus, löste diese Verbindung zunächst in warmem wasserfreien Benzol und gab zu dieser wieder erkalteten Lösung einen kleinen Überschuss der berechneten Menge Isobutylamin. Eine Reaktion liess sich nicht erkennen, weshalb das Gemisch drei Tage am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Die jetzt eintretende Reaktion, welche sich an dem ausgeschiedenen salzsauren Anilin kenntlich machte, ging nur sehr langsam von statten. Das salzsaure Salz wurde durch Filtration von der Benzollösung getrennt, welche nach dem Eindampfen eine dunkelbraune klebrige Masse hinterliess, die nach verschiedenmaligem Auskochen und Umkrystallisieren aus wasserfreiem Benzol die Sulfophosphazoverbindung in Gestalt schön ausgebildeter, glasartiger, monokliner Krystalle hinterliess, welche aber bald zu verwittern begannen, in dem sie das Krystallbenzol abgaben.

In den bekannten Lösungsmitteln, ausser Benzol, ist diese Verbindung unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 178° C.

Analysen:

Stickstoffbestimmung:

0,1990 g Substanz lieferten bei 769 mm Barometerstand und 15° C 20,5 ccm Stickstoff.

Schwefelbestimmung:

0,1572 g Substanz lieferten

0,1651 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N 12,38 %	12,21 %
P=14,15 %	14,43 %

Versuch zur Darstellung des sekundären Isobutylamin-N- Sulfochlorphosphins.

Bei sämmtlichen Versuchen, zu der sekundären Verbindung zu gelangen, hatte ich dieselben Misserfolge zu verzeichnen, wie bei den Versuchen zur Darstellung des sekundären Äthylamin-N- Sulfochlorphosphins. Die Ausführungen und der Gang der Reaktionen waren analog denen, welche zur Darstellung der eben genannten Verbindung unternommen wurden. Auch hier trat beim Fraktionieren des zurückgebliebenen Öles im Vakuum Spaltung in die primäre und tertiäre Verbindung ein.

Darstellung des tertiären Isobutylamin-N-Phosphinsulfids.

$$S{=}P\begin{cases} / & N\,H.\,i\,C^4\,H_9 \\ - & N\,H.\,i\,C_4\,H_9 \\ \backslash & N\,H.\,i\,C_4\,H_9 \end{cases}$$

Das Isobutylamin-N-Phosphinsulfid erhält man, wenn man 4,79 g Phosphorsulfochlorid, welches in viel wasserfreiem Äther gelöst ist, 10 g wasserfreies Isobutylamin anwendet, nachdem die ätherische Lösung sowohl, als auch das Amin stark abgekühlt waren.

Sobald jeglicher ammoniakalischer Geruch geschwunden, ist die Reaktion vollendet.

Es wurde nun zur Isolierung des Isobutylamin-N-Phosphinsulfids genau so verfahren, wie bei der entsprechenden Verbindung des Äthylamins. Bevor man die Beständigkeit dieses Körpers gegen Wasser kannte, wurde das salzsaure Salz durch Filtration von der ätherischen Lösung getrennt, der Äther abdestilliert und durch Verdunstenlassen des Äthers die tertiäre Verbindung als krystallinische Masse gewonnen.

Nach Feststellung der Beständigkeit dieses Präparates gegen Wasser, die sogar so gross ist, dass man es durch Wasserdampf unzersetzt übertreiben kann, wurde die ätherische Lösung nach der gegenseitigen Einwirkung beider Componenten auf einander so behandelt, dass das Gemisch mit Wasser ausgeschüttelt wurde, um das salzsaure Amin daraus zu entfernen, und dann das Ganze erwärmt wurde, um den Äther abzudestillieren. Nachdem der Äther entfernt war, setzte sich das Phosphinsulfid in Gestalt schwerer Öltropfen, welche alsbald erstarrten, am Boden des Gefässes ab. Die Krystallmasse wurde nun nochmals mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und aus viel wasserfreiem Petroläther umkrystallisiert. Man erhielt so die Verbindung in Form schön ausgebildeter monokliner Krystalle, welche, wenn die Krystallisation nicht verlangsamt wurde, ebenfalls Petroläther in sich eingeschlossen enthielten, ein Umstand, der anfangs übersehen wurde, und dadurch bei vielen Analysen ungenaue Resultate veranlasste.

Die Krystalle schmolzen bei 78,5° C.

Die Ausbeute nach diesem letzteren Verfahren war fast quantitativ, während das erstere nur 79% der theoretisch berechneten Ausbeute lieferte.

Das Isobutylamin-N-Sulfophosphin ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Äther und Benzol; schwer löslich in Petroläther, weshalb man es hieraus am besten umkrystallisieren kann; unlöslich ist es in Wasser. Beim Erwärmen mit demselben schmilzt das Phosphinsulfid anfangs zu farblosen Öltropfen, die sich nach längerem Kochen vollkommen auflösen. Nach dem Erkalten des Wassers fällt die Verbindung wieder unverändert aus. Mit Wasserdampf ist sie übertreibbar.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. Verbrennung:

0,1468 g Substanz ergaben 0,2759 g CO_2 und 0,1180 g H_2O.

II. Verbrennung:

0,1107 g Substanz ergaben 0,2076 g CO_2 und 0,1105 g H_2O.

III. Verbrennung:

0,2274 g Substanz ergaben 0,4307 g CO_2 und 2169 g H_2O.

Stickstoffbestimmung:

0,1231 g Substanz lieferten bei 751 mm Barometerstand und 21° C. 16,3 ccm Stickstoff.

Schwefelbestimmung:

0,2315 g Substanz lieferten 0,1949 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 51,55 %	51,25 %	51,14 %	51,65 %
H = 10,76 %	11,11 %	11,09 %	10,59 %
N = 14,97 %	14,89 %		
S = 11,46 %	11,57 %		

Verdünnte Salpetersäure zersetzte den Körper zum Teil schon unter Ausstossung nitroser Gase, sodass es also nahe lag, denselben Versuch mit rauchender Salpetersäure zu wiederholen. Diese letztere Säure führte eine völlige Zersetzung der Verbindung unter weitester Oxydation herbei, sodass als Endprodukte nur Schwefelsäure und Phosphorsäure nachgewiesen werden konnten.

Derivate des Isobutylamin-N-Phosphinsulfids sind nicht zu erhalten, sodass alle Versuche, solche Präparate darzustellen, scheiterten. Es ist weder möglich, salzartige Körper mit Salzsäure oder Salpetersäure zu erhalten, noch gelang es, das Platindoppelsalz herzustellen. Auch beim Erhitzen mit Kalilauge konnten keinerlei Veränderungen wahrgenommen werden.

Löst man jedoch das Isobutylamin-N-Phosphinsulfid in nicht zu viel Methylalkohol auf und erhitzt mit Jodmethyl längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückfluss-

kühler, so macht sich die eingetretene Reaktion schon durch eine schwache Gelbfärbung kenntlich, und es ist nun in dieser methylalkoholischen Lösung wahrscheinlich eine Jodmethylverbindung des tertiären Isobutylamin-N-Sulfophosphins vorhanden.

Nach dem Verdunsten des Methylalkohols hinterblieben gelblich gefärbte, kleine Krystallblättchen, welche, auf Thonplatten gestrichen und mit Äther beträufelt, leicht von den ihnen anhaftenden Verunreinigungen befreit werden können. Die Verbindung schmilzt bei 86 ° C.

Die Ausbeute ist eine äusserst geringe. Auch eine Acetylierung des Isobutylamin-N-Phosphinsulfids ist nicht möglich. Es wurde hierbei so verfahren, dass ich trockenes Natriumacetat mit dem Phosphin mengte und diesem einen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid zufügte. Das Gemisch wurde längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, ohne dass eine Reaktion eintrat.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil werden liess, auch an diesser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.